

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-012468**

(43)Date of publication of application : **14.01.2000**

(51)Int.Cl. **H01L 21/205**

C23C 16/24

C23C 16/50

H01L 21/31

H05H 1/46

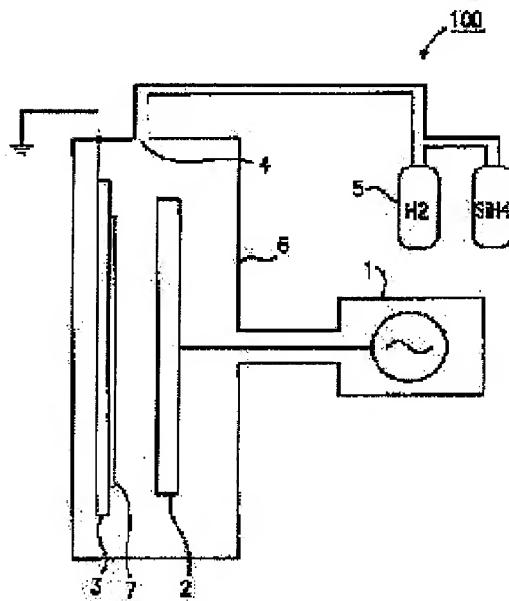
(21)Application number : **10-177900** (71)Applicant : **SHARP CORP**

(22) Date of filing :

24.06.1998 (72) Inventor : SAKAI OSAMU

NAKANO TAKANORI

(54) MANUFACTURE OF THIN FILM



100 (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a thin film on a substrate with a large area in uniform film thickness by decomposing material gas made in a plasma state by means of electric energy into active species, depositing the active species on the substrate and making the supply time of

electric energy to be shorter than plasma density relaxation time.

SOLUTION: A glass substrate 7 is fitted onto the face of an electrode 3 toward an electrode 2 as a substrate where an a-Si film is grown. Material gas is supplied to a chamber 6 from a material gas holder 5 through a gas jetting port 4. The supply/restraint of higher frequency energy are repeated on a power generation device 1, and the halt time of electric energy becomes substantially

equal to supply time. The material gas of SiH₄ is set to a plasma state and SiH₄ is decomposed into the active species. The active species are deposited on the glass substrate 7 and the a-Si film is formed. At that time, the supply time of electric energy is made to be shorter than plasma density relaxation time and to be shorter than temperature relaxation time, if desirable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.05.2003

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's 2003-011619

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against 23.06.2003

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the manufacture approach of a thin film which includes the process which repeats supply and a pause of electric energy, the process which makes ingredient gas the plasma state with this electric energy, the process which decomposes this ingredient gas into active species, and the process which makes this active species deposit on a substrate, and the supply time amount of this electric energy is the manufacture approach of a thin film shorter than the plasma consistency relaxation time.

[Claim 2] The manufacture approach of a thin film according to claim 1 that said electric energy is radio-frequency energy, and the ratio of said supply time amount and quiescent time of this radio-frequency energy is 1:1.

[Claim 3] The manufacture approach of a thin film according to claim 1 or 2 that the supply time amount of said electric energy is shorter than 1 m seconds.

[Claim 4] The manufacture approach of a thin film according to claim 1 or 2 that the supply time amount of said electric energy is shorter than the plasma temperature relaxation time.

[Claim 5] The manufacture approach of a thin film according to claim 1 or 2 that the supply time amount of said electric energy is shorter than 10 microseconds.

[Claim 6] The process which repeats supply and a pause of electric energy, and the process which makes ingredient gas the plasma state with this electric energy, It is the manufacture approach of a thin film which includes the process which decomposes this ingredient gas into active species, and the process which makes this active species deposit on a substrate, and this electric energy is supplied by the RF. At the time of supply of this RF Power P The manufacture approach of a thin film that the relation between the area S of the electrode with which this electric energy is supplied, and the frequency f of this RF fills the following formula:(P (W) /S (m²))0.5>f (MHz).

[Claim 7] The manufacture approach of a thin film according to claim 6 that the ratio of said RF energy supply time amount and quiescent time is 1:1.

[Claim 8] The manufacture approach of a thin film according to claim 6 or 7 that the supply time amount of said electric energy is shorter than 1 m seconds.

[Claim 9] The manufacture approach of a thin film according to claim 6 or 7 that the supply time amount of said electric energy is shorter than the plasma temperature relaxation time.

[Claim 10] The manufacture approach of a thin film according to claim 6 or 7 that the supply time amount of said electric energy is shorter than 10 microseconds.

[Claim 11] the thickness heterogeneity delta of said thin film formed on said substrate -- following formula: $\delta = (d_{\max} - d_{\min}) / (d_{\max} + d_{\min}) < 0.15$ -- the manufacture approach of a thin film given in either of claims 1-10 which fills the thickness of the thinnest part as thickness of the film on the thickness d_{\min} :this substrate of the thickest part as thickness of the film on a d_{\max} :this substrate here.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plasma excitation chemical-vapor-deposition method used for manufacture of semi-conductor film, such as an amorphous silicon (following, a-Si) in electronic industry, an insulator layer, etc. in more detail about the manufacture approach of a thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] plasma excitation chemical vapor deposition (Chemical Vapor Depositon, CVD) -- law is excellent in simple nature and operability. Therefore, it is used for manufacturing the thin film of various electron devices, such as an integrated circuit, a liquid crystal display, and an amorphous solar cell.

[0003] The general approach of the conventional plasma-CVD method is explained below. An electric energy difference is given between the electrodes of two sheets which each other were insulated electrically, and countered in parallel mutually, and were arranged in the chamber, and the plasma is generated. And ingredient gas is supplied to the field which generated the plasma, and this plasma decomposes ingredient gas and it is made to dissociate. Thus, film, such as semi-conductor film, is formed using the gas made to dissociate on the substrate which consists of silicon, glass, etc. which were

attached in one electrode. As a means to give an electric energy difference, the power of the RF whose frequency is 13.56MHz is usually used. One electrode is made into touch-down potential, high-frequency power is supplied to the electrode with which another side counters, the electric field of a RF are generated between two electrodes, and dielectric breakdown is made to cause. Consequently, a glow discharge phenomenon is caused and the plasma is generated. In the above plasma-CVD methods, various new proposals are made with the advance of plasma engineering in recent years and semi-conductor engineering. When an example is given, there are some (JP,8-288228,A) which improve the membranous quality of the semi-conductor film formed by pulse-izing generation of the plasma in time.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the conventional plasma-CVD method is applicable to the membrane formation to a small area substrate, it is difficult to form membranes by uniform thickness to large area electron devices, such as a liquid crystal display and an amorphous solar cell, and it cannot apply it to them.

[0005] When producing large area electron devices, such as a liquid crystal

display and an amorphous solar cell, especially, the magnitude of the substrate has a 1m desirable thing from dozens of cm, and enlargement of the substrate formed is demanded strongly. However, in the case of an amorphous solar cell, if it changes on the substrate whose thickness of the a-Si film which is a photo-electric-conversion layer is one, an optical beam induced current and the partial difference in photoelectromotive force will be caused, for example. That is, by large area-ization of a substrate, the conversion efficiency of a solar battery is decreased and a result to which the engine performance is reduced is brought. Therefore, the approach applicable also to a large area substrate of forming uniform thickness on a substrate is desired.

[0006] this invention persons found out that there were the following factors, as a result of examining the problem in which the remarkable film of uneven thickness is formed especially with a large area substrate. As one factor, in the edge and center section of the plasma generating field, the amount of generation and/or the amount of loss of the plasma and a radical particle differ from each other, and it is mentioned that the consistency of the plasma and a radical particle changes with spatial inclination.

[0007] Moreover, it is mentioned that the power which generates plasma, such

as a RF, is not supplied to homogeneity all over a substrate by the partial difference in electric contact of the inductance which an electrode member has, or electrode components etc., consequently the density gradient of the plasma and a radical particle as well as a previous factor arises by it as another factor.

[0008] furthermore, the above -- if a density gradient [like] exists, the inclination of the electrical characteristics of the plasma will occur and a result by which the density gradient of the plasma and a radical particle is promoted by that cause further will be brought. If distribution of the plasma consistency of big inclination exists, the consistency of the radical which is dissociated by the plasma and grows up to be a substrate will also serve as uneven distribution, therefore the thickness of the film formed on a substrate will change with locations, and the uniformity of thickness will be spoiled.

[0009] In order to improve uneven distribution of the thickness formed on a substrate, the equipment designed so that the electrical property over a RF might become uniform within an electrode surface is indicated by JP,6-5522,A.

[0010] In the above-mentioned official report, improving the heterogeneity within a field of a supply-voltage consistency is indicated by forming wave-like irregularity in the center-section front face of an electrode surface, and making

electrostatic capacity increase locally. However, it is difficult to solve the heterogeneity of the membrane formation which originates in the difference of the amount of generation of the plasma and radical particle in an edge and a center section of the plasma field which were mentioned above, and/or the amount of loss with this equipment. Furthermore, the operation effectiveness by the partial difference in electric contact of the inductance which the above electrode members have, and electrode components etc. of improving the heterogeneity of a supply-voltage consistency is not clear, either. Furthermore, in the production process of this equipment, in order to form wave-like irregularity in an electrode surface, there is a problem of needing advanced machine precision.

[0011] Made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, the purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the thin film which can form membranes by uniform thickness also in a large area substrate.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the thin film of this invention includes the process which repeats supply and a pause of electric

energy, the process which makes ingredient gas the plasma state with this electric energy, the process which decomposes this ingredient gas into active species, and the process which makes this active species deposit on a substrate, and is shorter than the plasma consistency relaxation time. [of the supply time amount of this electric energy]

[0013] In a suitable embodiment, the above-mentioned electric energy is radio-frequency energy, and the ratio of the above-mentioned supply time amount of this radio-frequency energy and the quiescent time is 1:1.

[0014] In a suitable embodiment, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than 1 m seconds.

[0015] In a suitable embodiment, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than the plasma temperature relaxation time.

[0016] In a suitable embodiment, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than 10 microseconds.

[0017] In another aspect of affairs of this invention the manufacture approach of the thin film of this invention The process which repeats supply and a pause of electric energy, and the process which makes ingredient gas the plasma state

with this electric energy, The process which decomposes this ingredient gas into active species, and the process which makes this active species deposit on a substrate are included, and this electric energy is supplied by the RF. At the time of supply of this RF Power P Formula:(P (W) /S (m²)) 0.5>f of the following [relation / between the area S of the electrode with which this electric energy is supplied, and the frequency f of this RF] (MHz) (1) is filled.

[0018] In a suitable embodiment, the ratio of the above-mentioned RF energy supply time amount and the quiescent time is 1:1.

[0019] In a suitable embodiment, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than 1 m seconds.

[0020] In a suitable embodiment, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than the plasma temperature relaxation time.

[0021] In the suitable embodiment of this invention, the supply time amount of the above-mentioned electric energy is shorter than 10 microseconds.

[0022] Thickness heterogeneity delta:delta =(dmax-dmin)/(dmax+dmin) of the above-mentioned thin film formed on the above-mentioned substrate in the suitable embodiment of this invention (2) It is here and is

$\delta = (d_{\max} - d_{\min}) / (d_{\max} + d_{\min}) < 0.15$ about the thickness of the thinnest part
as thickness of the film on the thickness d_{\min} :this substrate of the thickest part
as thickness of the film on a d_{\max} :this substrate. (3) is filled.

[0023] When generation of the plasma begins to take place, the vocabulary "the consistency relaxation time" here Generation of the plasma fully progresses, it is stabilized in time, there is almost no consistency change, and it defines as time amount until a plasma consistency reaches a steady state mostly. In fact When generation of the plasma is lost, it is measured as time amount taken for a consistency to decrease even to $1/e$ of the plasma consistency of a saturation state. The temperature relaxation time and the rate relaxation time are defined as time amount taken for temperature and a rate to result in a steady state, respectively. In the mechanism of plasma generating, it is well-known to this contractor to happen in order of rate relaxation, temperature relaxation, and consistency relaxation.

[0024] As one example of the measuring method of the consistency relaxation time, the probe using the needle of the metal which had the perimeter covered with an insulating material, and the so-called probe is mentioned. More, in a detail, this approach inserts a probe into the plasma, impresses sufficient

negative potential for a probe, or forward potential, observes time amount change of the ion saturation current or the electronic saturation current, and measures the place where the value rose even to $1/e$ to that saturation level as the consistency relaxation time in it. The temperature relaxation time observes time amount change of the emission spectrum of two neutral particles for example, in the plasma, analyzes it in consideration of the electron-temperature dependency of each transition level, asks for time amount change of electron temperature, and can measure it as time amount to which it reaches a steady state mostly. And generally, when forming the semi-conductor film of a-Si, it is well-known that the consistency relaxation time, the temperature relaxation time, and the rate relaxation time are about 1000 microseconds, about 10 microseconds, and about 0.01 microseconds, respectively (Ryohei Itaya, application physics 64 (1995) 526).

[0025] Below, an operation of this invention is explained.

[0026] According to this invention, the supply time amount of electric energy is set up shorter than the plasma consistency relaxation time. For this reason, a plasma consistency is not fully saturated and has not reached the steady state according to the supplied energy. Since it is quicker to change into the

temperature of the plasma the energy which is equivalent to the plasma consistency of a steady state among the energy absorbed by the plasma at the plasma consistency of an insufficiency, i.e., the energy which should be absorbed by the steady state at the plasma of an insufficiency, it is used for raising the temperature of the plasma.

[0027] Plasma temperature becomes higher than the temperature of a steady state as mentioned above, and the diffusing capacity of plasma particles increases depending on temperature. Therefore, a location which there are few amounts of generation of the plasma like a plasma edge, and has many amounts of loss also has many amounts of generation of the plasma like a plasma core, and plasma particles can spread and arrive at it from a location with few amounts of loss. Therefore, a plasma consistency may be uniformly distributed in respect of a substrate. Consequently, even when forming membranes on a large-sized substrate, it becomes possible to manufacture the uniform thin film of thickness in respect of a substrate. As mentioned above, when forming the semi-conductor film of a-Si, the plasma consistency relaxation time is about 1m second (= 1000 microseconds).

[0028] Furthermore, in the suitable embodiment of this invention, the supply time

amount of electric energy is set up shorter than the plasma temperature relaxation time. For this reason, a plasma consistency and temperature have not reached the steady state according to the supplied energy. Since it is quicker to change into a plasma rate the energy which is equivalent to the plasma consistency and temperature of a steady state among the energy absorbed by the plasma at the plasma consistency and temperature of an insufficiency, i.e., the energy which should be absorbed by the steady state at the plasma of an insufficiency, it is used for being absorbed by the high-speed plasma-particles group and increasing the rate. In this case, although consistency relaxation is not reached, the operation as the above with it enables it to manufacture the more uniform thin film of thickness in respect of a substrate rather than the case where temperature relaxation is reached. [the high consequently diffusing capacity of plasma particles and] [still more nearly same] As mentioned above, when forming the semi-conductor film of a-Si, the temperature relaxation time is about 10 microseconds.

[0029] According to another aspect of affairs of this invention, it is set up so that the relation between the area S of the electrode with which electric energy is supplied by the RF and Power P and electric energy are supplied at the time of

supply of a RF, and the frequency f of this RF may fill a formula (1).

[0030]

(P (W) /S (m²) 0.5>f (MHz) (1) By specifying a physical-properties value in this way, the inductance of an electrode member and the diffusing capacity of plasma particles can be balanced, and it becomes possible to manufacture the outstanding thin film of thickness homogeneity.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Although the desirable operation gestalt of this invention is explained with reference to a drawing, this invention is not limited to these operation gestalten.

[0032] Drawing 1 is the schematic diagram showing the configuration of the thin-film-fabrication equipment 100 used for the desirable operation gestalt of this invention. This equipment 100 is equipped with the power generator 1, the ingredient gas holder 5, and a chamber 6. Including a matching circuit (not shown), the power generator 1 can repeat supply and a pause of radio-frequency energy 10, as typically shown in drawing 2. Electrodes 2 and 3 are countered and arranged in the interior of a chamber 6. the electrode for high-frequency excitation in an electrode 2 -- it is -- a 1mx1m conductor -- the

plate was used. An electrode 3 serves as a substrate electrode holder, and is grounded. On the field which faces to the electrode 2 of an electrode 3, the glass substrate 7 is attached as a substrate into which the a-Si film is grown up. From the ingredient gas holder 5, ingredient gas passes along a gas port 4, and is supplied to a chamber 6.

[0033] Using this equipment, it is the following, and the a-Si film was made and manufactured. Here, the pressure was set to 100Pa. About 27.12MHz RF energy supply and the pause were repeated with the power generator 1, and it gave. At this time, the quiescent time T2 of electric energy was substantially made equal with the supply time amount T1. The ingredient gas of SiH4 was made into the plasma state, and SiH4 was decomposed into active species. This active species was made to deposit on a glass substrate 7, and the a-Si film was formed. In this manufacture approach, the supply time amount T1 of electric energy was changed, and the thickness distribution delta of the a-Si film which grew on the substrate (it defines by the formula (2)) was measured. A result is shown in drawing 3.

$\delta = (d_{\max} - d_{\min}) / (d_{\max} + d_{\min})$ (2) Here, it is the thickness of the thinnest part as thickness of the film on the thickness d_{\min} :this substrate of the thickest part

as thickness of the film on a dmax: this substrate.

[0034] When drawing 3 is seen and supply time amount is more than 1000 microsecond (=1 m seconds), the thickness heterogeneity delta is over 60%. On the other hand, when the supply time amount which is the operation gestalt of this invention is less than 1000 microseconds, compared with the case where it is 1000 microseconds or more, the thickness heterogeneity delta decreases rapidly, for example, it becomes the base of 20% in 100 microseconds.

[0035] As mentioned above, when forming a-Si, as for this kind of the consistency relaxation time in the plasma, the temperature relaxation time, and the rate relaxation time, it is well-known that they are about 1000 microseconds, about 10 microseconds, and about 0.01 microseconds, respectively. Therefore, although 10-microsecond or more the time amount of 1000 or less microseconds has reached temperature relaxation, it is a period which has not reached consistency relaxation.

[0036] Since the plasma consistency has not fully increased yet when the elapsed time after starting supply of electric energy is 1000 or less microseconds 10 microseconds or more, the energy absorbed by the plasma serves to push up the temperature of the plasma more highly than a steady state.

[0037] Therefore, if supply time amount is set up with 1000 or less microseconds 10 microseconds or more, the plasma with temperature higher than a steady state will be generated. If the temperature of the plasma becomes high, diffusion of plasma particles will be promoted, a location which there are few amounts of generation of the plasma like a plasma edge, and has many amounts of loss also has many amounts of generation of the plasma like a plasma core, plasma particles will be spread from a location with few amounts of loss, and it will be thought that a plasma consistency is equalized more. Consequently, it becomes possible to also equalize the active species concentration of the ingredient gas used for membrane formation, and to form the a-Si film to homogeneity more in a substrate side. That is, it becomes possible by setting supply time amount below to the consistency relaxation time of the plasma to form the outstanding film of thickness homogeneity.

[0038] However, in the equipment which uses the approach of this invention, although it is necessary to measure the consistency relaxation time beforehand on the occasion of a setup of supply time amount, measurement of the consistency relaxation time is sometimes difficult. For example, it is the case where it is anxious about the impurity contamination from a probe front face, and

a probe cannot be inserted into equipment. In such a case, measurement of the consistency relaxation time may be omitted, and the consistency relaxation time may be replaced and set as the time amount of 1000 microseconds (=1 m seconds) generally known. Even if this invention persons set up in this way, they have found out experientially that thickness distribution (thickness heterogeneity) good almost similarly is acquired.

[0039] Furthermore, from drawing 3, when supply time amount is 10 microseconds or more, the thickness heterogeneity delta is over 20%, but if supply time amount is decreased from 10 microseconds, the thickness heterogeneity delta will decrease on the base of 10% rapidly. This is considered to be based on the following reasons. Temperature relaxation is not reached although supply time amount has reached rate relaxation 0.01 microseconds or more in the period which is 10 or less microseconds. That is, it is not the Maxwellian distribution which is thermal equilibrium distribution. In this case, the supplied energy is absorbed by the high-speed plasma-particles group. Supply time amount tends [further] to diffuse these high-speed plasma-particles groups compared with 10-microsecond or more the plasma particles in the case of being 1000 or less microseconds, and they contribute distribution of a plasma

consistency to equalizing more. Therefore, it is thought that the film formed is grown up more into homogeneity. Therefore, it becomes possible by setting supply time amount below to the temperature relaxation time of the plasma to form the outstanding film of thickness homogeneity.

[0040] However, in the equipment which uses the approach of this invention, although it is necessary to measure the temperature relaxation time beforehand on the occasion of a setup of supply time amount, measurement of the temperature relaxation time is sometimes difficult. For example, it is the case where the tooth space in which the spectroscope for emission spectrum analysis for a thermometry is installed is not obtained enough. In such a case, measurement of the temperature relaxation time may be omitted, and the temperature relaxation time may be replaced and set as the time amount of 10 microseconds generally known. Even if this invention persons set up in this way, they have found out experientially that thickness distribution good almost similarly is acquired.

[0041] As stated above, as for a difference of the amount of generation of the plasma by the location within an electrode surface pointed out as one of the factors in which thickness heterogeneity increases, or a radical particle, and/or

the amount of loss, the effect can be made sufficiently small by diffusion of plasma particles. That is, by making supply time amount of electric energy sufficiently small, diffusion of plasma particles is promoted, the spatial density gradient of the plasma and a radical particle becomes small, and the thickness heterogeneity delta of the film formed becomes possible [making it small]. The supply time amount of electric energy is shorter than the plasma consistency relaxation time, and more preferably shorter than the temperature relaxation time. Preferably, the supply time amount of electric energy is less than [1m second], and is less than 10 microseconds still more preferably.

[0042] Although the RF whose frequencies are about 13.56 - 100MHz of abbreviation is common as a class of electric energy supply power source in the manufacture approach of the above thin films, it does not depend for the above-mentioned operation effectiveness on the class of energy supply power source only depending on the generated plasma. That is, the same effectiveness is acquired even if it uses DC power supply, low frequency a kHz [hundreds of / or less], a UHF band RF 100MHz [or more], and microwave 1GHz or more.

[0043] Furthermore, in this operation gestalt, although the ratio of supply time

amount and the quiescent time indicated the case where it was about 1:1, this invention is not limited to this but can take the ratio of the suitable supply time amount and the quiescent time of arbitration. This ratio is about 1:10 to 1:0.1, and is about 1:1 more preferably.

[0044] Next, another desirable operation gestalt of this invention is explained. The equipment used in this operation gestalt is equipment of the same configuration as what was shown in drawing 1. SiH₄ was used for ingredient gas, the pressure was set to 30-100Pa, and the RF of about 13.56 - 54.24MHz of abbreviation was used as electric energy. On the electrode 2 for high-frequency excitation, and the earth electrode 3 which counters, the glass substrate 7 of the almost same magnitude as an electrode 2 was installed as a substrate into which the a-Si film is grown up. here -- as the area S of an electrode -- about 0.04 -- m² (about 20cm angle) and about 0.16 -- m² (about 40cm angle) -- about 1.0m, using the thing of three kinds of magnitude of 2 (about 1m angle), the a-Si film was formed like the point and the thickness heterogeneity delta was compared.

[0045] The result of having investigated experimentally what kind of effect the relation between the area S of the electrode with which drawing 4 is carried out

in this way, and electric energy supply is made by the RF, and Power P and this electric energy supply are made at the time of supply of this RF, and the frequency f of this RF having had on the thickness distribution formed is shown. It sets to drawing 4 and is : $(P \text{ (W)} / S \text{ (m}^2\text{)}) 0.5 = f \text{ (MHz)}$. A right-hand side field is the operation gestalt of this invention bordering on (4), and the other field is not the operation gestalt of this invention. For O in drawing, the heterogeneity delta of thickness is formula (3): $\delta = (d_{\max} - d_{\min}) / (d_{\max} + d_{\min}) < 0.15$. When [good] going into the field of (3), x is the unsuitable case where it does not go into the field of a formula (3).

[0046] As shown in drawing 4 , when P/S is taken along an axis of abscissa, it turns out that the difference arising from the electrode surface product S did not appear on the graph, but the property of thickness distribution was decided by power flux density (P/S). In the operation gestalt of this invention, the uniform a-Si film of thickness with which the thickness heterogeneity delta goes into the field of a formula (3) was formed so that the relation between three parameters (P, S, f) might fill a formula (1) and might be altogether expressed with O.

[0047] As a factor which the uneven thickness distribution which does not go into the field of a formula (3) generates, it can think as follows. the conductor which

constitutes an electrode if an electrode surface product becomes large -- components are also enlarged, consequently the inductance (L) of an electrode becomes large. Then, even if it is in the same electrode, the potential difference occurs between the locations distant from the feeding point and the feeding point to an electrode. Consequently, the problem that the amount of supply of high-frequency power differs within an electrode surface arises. Furthermore, that contact resistance changes [the electric contact between electrode components] with locations, when dispersion is in the mechanical precision of an electrode part, change of electrical characteristics is produced. In such a case, the potential difference in an electrode surface increases further. Therefore, the power of the RF which generates the plasma is not supplied to homogeneity all over a substrate. Consequently, the density distribution of the plasma and a radical particle arises.

[0048] On the other hand, when a certain relation was filled between the area S of the electrode with which Power P and electric energy are supplied at the time of supply of a RF, and the frequency f of a RF, it turned out that the problem of the above-mentioned uneven thickness distribution is solved, and it becomes good distribution. That is, from drawing 4 , when the relation between three

parameters (P , S , f) described previously filled a formula (1), it was drawn experimentally that the good thickness distribution with which a formula (3) is filled is acquired.

[0049] As a factor of this phenomenon, it thinks as follows. Although the difference in the amount of supply of the high-frequency power within an electrode surface comes out with the inductance (L) which an electrode member mainly has as stated previously, an inductance is effective by $2 \times \pi f x L$ as an impedance. That is, in proportion to f , the effect of the RF potential difference or power supply heterogeneity on L occurs. Even when the supply-voltage surface density (P/S) of a RF served as the above magnitude to some extent and power is supplied to an ununiformity, it becomes sufficient yield to spread plasma particles (charged particle) two-dimensional, and offset the potential difference of the RF within a field. That is, since that diffusion of the potential difference counter acting effect by this plasma particle diffusion is two-dimensional, it is thought that it is proportional to the square root of P/S . Therefore, the boundary of whether the thickness heterogeneity delta fills a formula (3) becomes settled by making f and the square root of P/S balance. However, such a balance multiplier is very difficult to derive theoretically. Therefore, it is necessary to ask

experimentally like drawing 4 , and according to this invention, the conditions which give the uniform thin film of thickness are offered by setting a multiplier to 1.

[0050] Even if relational expression like a formula (1) does not repeat supply and a pause of the energy for generating the plasma but is continuous, it is effective. However, since it will be restricted beyond the value which has a membrane formation rate within the condition with which a formula (1) is filled in continuous energy supply, it becomes difficult to control thickness, when forming a thin film with thin thickness. If it states in detail, time amount since it begins to supply energy when forming membranes, until discharge is occurred and stabilized will take before or after 10 seconds. If the minimum value of the membrane formation rate within the condition with which a formula (1) is filled carries out in 10A/second of a typical value here, in continuous energy supply, it is difficult to control and form the thin film of thickness 100A or less. For example, the p type semiconductor layer of an a-Si solar battery may be set up by thickness 100A or less. If supply and a pause of energy are repeated at this time, if the ratio of supply time amount and the quiescent time is set up with about 1:9, a membrane formation rate will become a second in 1A /, and it will become possible to

control and form the thin film of thickness 100A or less, for example. That is, in order to apply effectively the conditions expressed with a formula (1), it is required for energy to also repeat supply and a pause.

[0051] Furthermore, if membranes are formed on conditions with which supply time amount is set to the consistency relaxation time of the plasma, or below the temperature relaxation time, and a formula (1) is filled, thickness homogeneity will increase further. Because, on the other hand, it is setting supply time amount to the consistency relaxation time of the plasma, or below the temperature relaxation time, and diffusion of plasma particles is urged and the plasma grain density distribution by the location dependency of the amount of plasma production and/or the amount of loss is equalized. By forming membranes on the other hand on conditions with which a formula (1) is filled, plasma particles (charged particle) serve as sufficient yield to be spread two-dimensional and offset the potential difference of the RF within a field, and can correct supply-voltage heterogeneity. Therefore, both effectiveness will be multiplied and thickness homogeneity will increase further.

[0052] If the above approaches are used, it is possible to improve thickness homogeneity. However, unless other conditions, for example, the flow rate of

gas, the pressure of gas, or the mechanical flatness of an electrode surface is set up appropriately, thickness distribution homogeneity does not improve. Therefore, it is necessary to set up appropriately also about other conditions. Thus, various conditions are set up appropriately and it becomes possible to manufacture the thin film which can be used in a liquid crystal display, actual semi-conductor film, i.e., integrated circuit, an amorphous solar cell, etc.

[0053] Although the above explained the membrane formation approach of the semi-conductor film centering on a-Si, ingredient gas is not limited to SiH₄, but the suitable gas of arbitration is used. The same effectiveness is acquired also to membrane formation of insulator layers, such as a silicon nitride film and an oxidation silicone film, only by the approach of this invention changing ingredient gas.

[0054]

[Example] Below, the example of this invention is explained at a detail.

(Example 1) The membrane formation approach and the thickness heterogeneity delta when actually forming the a-Si film based on this invention are shown below. At this time, the plasma-CVD equipment of the same configuration as drawing 1 explained with the gestalt of implementation of

invention was used. In order to heat a substrate (it is about 200 degrees C at substrate temperature), the heater (not shown) is attached behind [of holding the substrate] the substrate electrode holder 3. Moreover, it was used, having also attached the mechanical booster pump for discharging gas, and the rotary pump in equipment. Furthermore, from the electrode surface, the double probe (it consists of two metal needles) was installed in the place of about 15mm, and time amount change of a plasma consistency was measured. Moreover, time amount change of plasma temperature carried out the spectrometry of the luminescence obtained from the observation window of the attached quartz glass, and measured it by the spectrum (an H alpha line and H2 line) of H atom and H molecule. Ingredient gas was SiH4 (about 1000 flow rate sccm(s)), used about 27.12MHz RF (power P = about 2500 W) as energy which performs electric energy supply, and arranged the glass substrate 7 as a substrate into which the a-Si film is grown up on the electrode which excites a RF, and the earth electrode (= substrate electrode holder) 3 which counters, using a 1mx1m thing as an electrode 2 which excites a RF. And supply time amount (T1=T) and a pressure were changed (shown in condition [of Table 1] (2) - (4)), and thickness distribution (it defines by the formula (2)) of the a-Si film which grew on

the substrate was measured. Time amount T2 which stops electric energy supply at this time was also made equal to T. A result is shown in Table 1.

(Example 1 of a comparison) As shown in the conditions (1) of Table 1, except having changed the conditions of supply time amount and a pressure, like the example 1, the a-Si film was formed on the substrate and the thickness distribution was measured. Similarly a result is shown in Table 1.

[0055]

[Table 1]

条件	供給時間 (μ秒)	緩和時間との比較	圧力 (Pa)	δ (%)
(1)	連続放電	>密度緩和時間	100	72
(2)	100	<密度緩和時間	100	30
(3)	100	<密度緩和時間	40	14
(4)	2	<温度緩和時間	100	10

With reference to Table 1, conditions (1) with a pressure of about 100Pa, (2), and (4) are described first. In the case of the continuous discharge ("cw") (conditions (1)) of the example 1 of a comparison, the heterogeneity delta defined by the formula (2) reached to about 72%. On the other hand, in the case of T = about 100 microseconds (conditions (2)) of an example 1, it decreased even to about 30%, and, in the case of T = about 2 microseconds (conditions (4)), it decreased even to about 10%. In the case (conditions (3)) of pressure [about

40Pa] of an example 1, even if it was $T =$ about 100 microseconds, the thickness heterogeneity delta decreased even to about 14%.

[0056] As for the relaxation time, the temperature relaxation time was measured for the consistency relaxation time with about 8.6 microseconds for about 920 microseconds. Thereby, as shown in Table 1, the case of $T =$ about 100 microseconds is [T] conditions shorter than the consistency relaxation time of the plasma, and the case of $T =$ about 2 microseconds is [T] conditions [shorter than the consistency relaxation time of the plasma and] shorter than the temperature relaxation time. That is, it succeeded in decreasing thickness heterogeneity by what supply time amount is made for shorter than the consistency relaxation time (conditions (2), (3), (4)). Furthermore, it succeeded in decreasing the thickness heterogeneity delta further by what supply time amount is made for shorter than the temperature relaxation time (conditions (4)).

[0057] Especially the thin film produced by conditions (3) and (4) among examples 1 fills a formula (3), and the better conditions of thickness distribution are realized.

[0058] (Example 2) The result is indicated below to be the membrane formation approach when actually forming the a-Si film based on this invention. The used

experimental device and the approach are the same as that of an example 1 except for the matter described below.

[0059] the used RF -- a frequency -- it is $f =$ about 27.12MHz. In the case of this frequency f , the conditions of the desirable power P given by the formula (1) are set to about 735 W. The power P of supply energy was changed even to about 4000 W from about 1000W. Moreover, the ratio of the supply time amount T_1 of electric energy and the quiescent time T_2 was set up with about 1:9.

[0060] At this time, the thickness heterogeneity δ of the a-Si film formed on the substrate was measured. A result is shown in drawing 5. When Power P was about 1000W or more, the thickness heterogeneity delta became 15% or less from drawing 5.

[0061] (Example 2 of a comparison) Power P -- about 150 -- W and about 700 -- except having been referred to as W, like the example 2, the a-Si film was formed on the substrate and the thickness distribution was measured. Similarly a result is shown in drawing 5. When Power P was about 700W or less, the thickness heterogeneity delta became 15% or more from drawing 5. That is, membrane formation of the a-Si film of good thickness distribution was attained from the example 2 and the example 2 of a comparison by using the desirable

power conditions given by the formula (1).

[0062] (Example 3) The result is indicated below to be the membrane formation approach when actually forming the a-Si film based on this invention. The used experimental device and the approach are the same as that of an example 2 except for the matter described below.

[0063] Here, the a-Si solar battery was actually produced. At this time, what attached SnO₂ thin film to glass with a magnitude of about 80x80cm as a surface electrode as a substrate was used. Moreover, each film of p mold (it is B (boron) doping and 100A of targets), i mold (doping nothing, 3000A of targets), and n mold (it is P (Lynn) doping and 300A of targets) was formed as a solar-battery layer as a-Si film. At this time, the membrane formation approach by this invention was applied by condition [of Table 2] (B) - (D). Furthermore, the ITO thin film and the silver thin film were attached on it, and it considered as the rear-face electrode. Moreover, in order to take a high electrical potential difference, each class was divided by about 5mm width of face, and the surface electrode and rear-face electrode of each fragment were integrated by carrying out series connection of bond each fragment. That is, the solar-battery area per one fragment is 2 about 40cm, and will have 160 steps of it. Parts other than the

a-Si film are forming membranes on the same conditions. A quantity-of-gas-flow setup at the time of membrane formation of an a-Si film part used that to which about 1000 sccm(s) and H₂ quantities of gas flow were about 500 sccm(s), and it contained B-2 H₆ or PH₃ about 1% in H₂ gas, respectively when SiH₄ quantity of gas flow formed p mold or n type layer. Moreover, the solar-battery section was divided on about 5mm square after solar-battery property measurement, and the heterogeneity delta of a-Si thickness was measured by the volumetry. A result is shown in Table 3.

[0064] In the integrated solar battery, when open circuit voltage differs partially within the same fragment, the open circuit voltage per step settles down near an average electrical potential difference. Also when short-circuit currents differ between the fragments by which series connection is carried out, the whole short-circuit current settles down near an average current value. That is, if open circuit voltage differs from a short-circuit current partially, the property of a solar battery will fall. the solar battery which is not integrated in order to establish comparison criteria -- the setting passage of the above [that thickness] -- producing -- the property of the solar battery of this about 1cm angle -- open-circuit-voltage: -- about 0.92 -- V and short-circuit current: -- about 16.2mA

and curvature factor: -- about 0.72 and output: -- it was about 10.7mW. and -- supposing the solar battery of this about 1cm angle is ideally accumulated without loss by the above-mentioned substrate -- the property of a solar battery -- open-circuit-voltage: -- about 147 -- V and short-circuit current: -- about 0.65A and curvature factor: -- about 0.72 and output: -- about 69 -- it is set to W. Hereafter, this is called an "ideal property."

[0065] The property of the solar battery produced by the above approaches is shown in Table 3, and the ratio to the ideal property of these properties is appended to Table 3.

[0066]

[Table 2]

条件	供給時間 (μ秒)	緩和時間との比較	休止時間 (μ秒)	供給時電力 (W)
(A)	連続放電	>密度緩和時間	—	200
(B)	50	<密度緩和時間	450	700
(C)	5	<温度緩和時間	45	700
(D)	5	<温度緩和時間	45	2000

[0067]

[Table 3]

条件	膜厚 (%)	太陽電池特性			
		解放電圧 (V)	短絡電流 (A)	曲率因子 (-)	出力 (W)
理想	—	147(100%)	0.65(100%)	0.72(100%)	69(100%)
(A)	52	112(76%)	0.39(60%)	0.53(74%)	23(34%)
(B)	28	139(94%)	0.54(83%)	0.61(85%)	46(67%)
(C)	18	145(99%)	0.60(93%)	0.65(90%)	57(83%)
(D)	6.5	147(100%)	0.64(99%)	0.68(94%)	64(93%)

ここで、括弧内は、太陽電池特性の理想特性に対する割合を示す。

[0068] (Example 3 of a comparison) Similarly the thickness heterogeneity delta and the solar-battery property of a solar battery which were produced are shown in Table 3 like an example 3 except having used the conditions (A) of Table 2.

[0069] In the case of the conditions (A) of the example 3 of a comparison, the heterogeneity delta of thickness reaches even to about 52% first from Table 3. And open circuit voltage is falling to about 76% of an ideal property as a solar-battery property. Since this has the part (it is about 50A by guess) whose thickness of p type layer which has mainly determined open circuit voltage is too thin, electric field are not fully formed in a solar battery, but it is considered that there is a part with low open circuit voltage. Moreover, although the short-circuit current remains in about 60% of the ideal property, this is considered to be because for light to be superfluously absorbed [that there are few optical beam induced currents and] in p type layer by the part (for it to be about 150A by guess) whose p type layer is too thick in the part (about 1500A) whose i type

layer is too thin. It is thought of because equivalent series resistance becomes large in the part (about 4500A) whose i type layer is too thick that the curvature factor remains in about 74% of an ideal property. It will remain in about 34% of an ideal property as effectiveness putting these together.

[0070] Next, an example 3 is explained.

[0071] In the case of conditions (B), although each property parameter is inferior to an ideal property (about 83%, a curvature factor: open circuit voltage: about 94%, short-circuit current : about 85%, an output : about 67%), as compared with conditions (A), it is improved twice [about] with the output. This is considered to be because for the thickness heterogeneity delta to have decreased even in the abbreviation one half of conditions (A) by making supply time amount below into the consistency relaxation time among electric energy conditions of supply.

[0072] Next, in the case of conditions (C), although each property parameter is inferior to an ideal property (about 93%, a curvature factor: open circuit voltage: about 99%, short-circuit current : about 90%, an output : about 83%), as compared with conditions (A), it is improved twice [about] with the output. This is considered to be because for the thickness heterogeneity delta to have

decreased on about 35% of conditions (A) by making supply time amount below into the temperature relaxation time among electric energy conditions of supply.

[0073] And in the case of conditions (D), it turns out that the ideal property is approached considerably (about 99%, a curvature factor: open circuit voltage: about 100%, short-circuit current : about 94%, an output : about 93%). This considers as power conditions with which supply time amount is made below into the temperature relaxation time among electric energy conditions of supply, and a formula (1) is filled, and is considered because it can be set as the field which fills a formula (3) as thickness heterogeneity delta. It is thought that reduction of the curvature factor from an ideal property is mainly based on the resistance loss in a surface electrode, and the thickness distribution itself is not almost at the factor on which a property is dropped.

[0074]

[Effect of the Invention] According to this invention, supply and a pause of electric energy are repeated and the manufacture approach of the uniform thin film of thickness is offered only by setting the supply time amount of electric energy under to the plasma consistency relaxation time. According to this invention, the manufacture approach applied effective in the manufacturing

installation of the semi-conductor film of the liquid crystal display and amorphous solar cell with which thickness homogeneity with it is demanded is offered. [a large and substrate area and] [high]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a schematic diagram explaining 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram of electric energy.

[Drawing 3] It is the graph which shows the thickness heterogeneity delta of the a-Si film formed on the substrate at the time of changing the supply time amount of electric energy.

[Drawing 4] It is the graph which shows the effect the relation between Power P, and the area S of the electrode with which electric energy supply is made and the frequency f of a RF affects the heterogeneity delta of thickness at the time of supply of the RF which performs electric energy supply. Refer to the explanation in this specification for the notation in drawing.

[Drawing 5] In the example of this invention, it is the graph which shows the thickness heterogeneity delta of the a-Si film formed on the substrate at the time of changing power at the time of supply of the RF which performs electric energy supply.

[Description of Notations]

1 Power Generator

2 Electrode

3 Electrode (Substrate Electrode Holder)

4 Gas Port

5 Ingredient Gas Holder

6 Chamber

7 Substrate

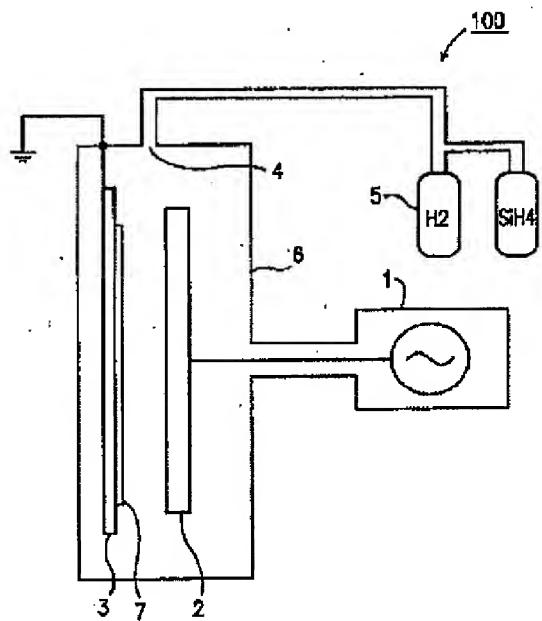
10 Electric Energy

T1 Supply time amount

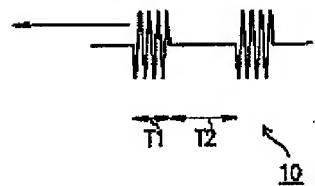
T2 Quiescent time

DRAWINGS

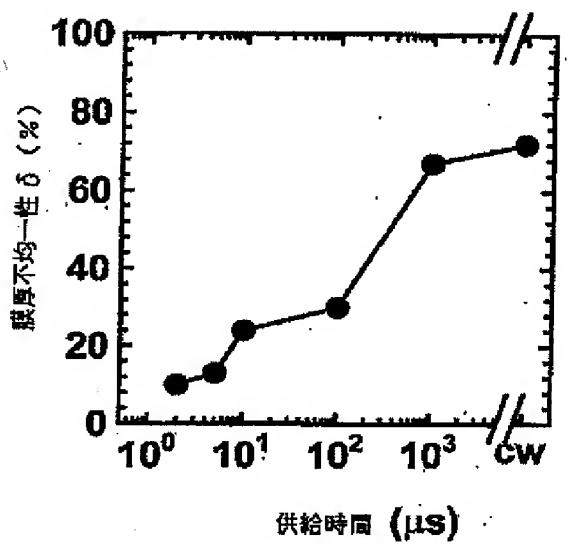
[Drawing 1]



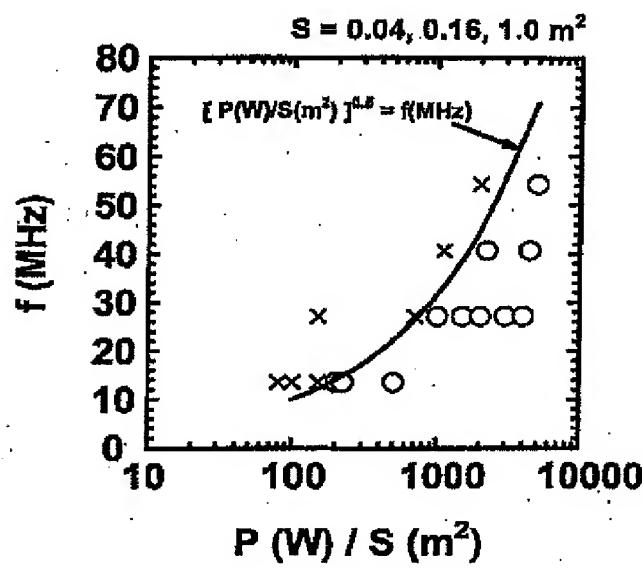
[Drawing 2]



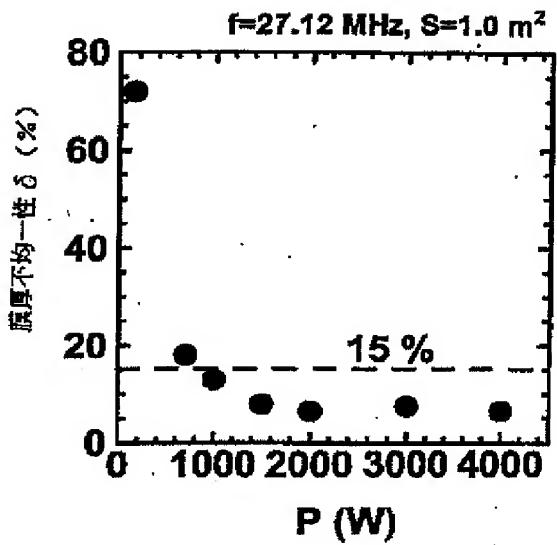
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12468

(P2000-12468A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 L 21/205
C 23 C 16/24
16/50
H 01 L 21/31
H 05 H 1/46

識別記号

F I
H 01 L 21/205
C 23 C 16/24
16/50
H 01 L 21/31
H 05 H 1/46

チーマコート(参考)
4 K 0 3 0
5 F 0 4 5
C
A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-177900

(22) 出願日 平成10年6月24日 (1998.6.24)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 酒井 道

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 中野 孝紀

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

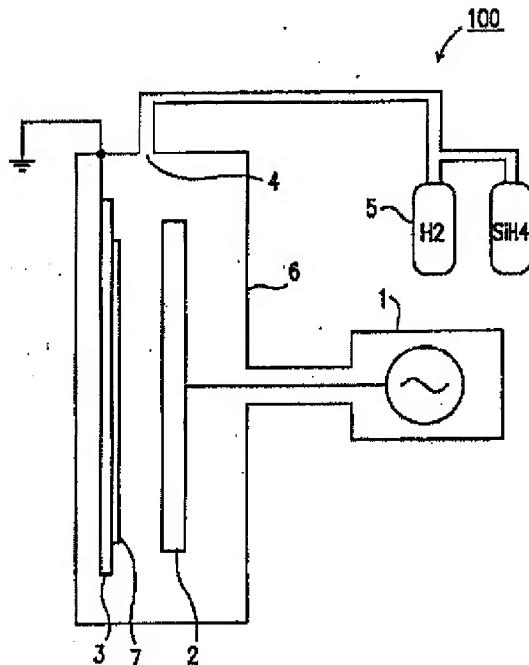
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大面積基板においても均一な膜厚で成膜し得る薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 電気的エネルギーを供給して材料ガスをプラズマ状態にする工程と、該材料ガスを活性種に分解する工程と、該活性種を基板上に堆積させる工程とを包含し、該電気的エネルギーの供給時間がプラズマ密度緩和時間よりも短い機能薄膜の製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気的エネルギーの供給と休止とを繰り返す工程と、該電気的エネルギーによって材料ガスをプラズマ状態にする工程と、該材料ガスを活性種に分解する工程と、該活性種を基板上に堆積させる工程とを包含する、薄膜の製造方法であって、該電気的エネルギーの供給時間がプラズマ密度緩和時間よりも短い、薄膜の製造方法。

【請求項 2】 前記電気的エネルギーが高周波エネルギーであり、該高周波エネルギーの前記供給時間と休止時間との比が、1：1である、請求項 1 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 3】 前記電気的エネルギーの供給時間が1μ秒よりも短い、請求項 1 または 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 4】 前記電気的エネルギーの供給時間がプラズマ温度緩和時間よりも短い、請求項 1 または 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 5】 前記電気的エネルギーの供給時間が10μ秒よりも短い、請求項 1 または 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 6】 電気的エネルギーの供給と休止とを繰り返す工程と、該電気的エネルギーによって材料ガスをプラズマ状態にする工程と、該材料ガスを活性種に分解する工程と、該活性種を基板上に堆積させる工程とを包含する、薄膜の製造方法であって、該電気的エネルギーが高周波により供給され、かつ該高周波の供給時電力Pと、該電気的エネルギーが供給される電極の面積Sと、該高周波の周波数fとの間の関係が以下の式：

$$(P(W)/S(m^2))^{0.5} > f(MHz)$$

を満たす、薄膜の製造方法。

【請求項 7】 前記高周波エネルギーの供給時間と休止時間との比が、1：1である、請求項 6 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 8】 前記電気的エネルギーの供給時間が1μ秒よりも短い、請求項 6 または 7 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 9】 前記電気的エネルギーの供給時間がプラズマ温度緩和時間よりも短い、請求項 6 または 7 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 10】 前記電気的エネルギーの供給時間が10μ秒よりも短い、請求項 6 または 7 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 11】 前記基板上に形成された前記薄膜の膜厚不均一性δが、以下の式：

$$\delta = (d_{max} - d_{min}) / (d_{max} + d_{min}) < 0.15$$

ここで、

d_{max}：該基板上の膜の厚みとして一番厚い部分の厚さ

d_{min}：該基板上の膜の厚みとして一番薄い部分の厚さ

を満たす、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の薄膜の

50

2

製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜の製造方法に関し、より詳しくは、電子産業におけるアモルファスシリコン(以下、a-Si)等の半導体膜および絶縁膜などの製造に用いられるプラズマ励起化学気相成長法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマ励起化学気相成長(Chemical Vapor Depositon、CVD)法は、簡便性および操作性に優れる。従って、集積回路、液晶ディスプレイ、およびアモルファス太陽電池などのさまざまな電子デバイスの薄膜を製造するのに使用されている。

【0003】従来のプラズマCVD法の一般的な方法を以下に説明する。チャンバー内に、互いに電気的に絶縁され、かつ互いに平行に対向して配設された2枚の電極の間に、電気的エネルギー差を与えて、プラズマを発生させる。そしてプラズマを発生させた領域に材料ガスを供給して、このプラズマにより材料ガスを分解して解離させる。このようにして解離させたガスを用いて、一方の電極に取り付けられたシリコンおよびガラスなどからなる基板の上に、半導体膜などの膜を形成する。電気的エネルギー差を与える手段としては、通常、周波数が13.5MHzの高周波の電力が使用される。一方の電極を接地電位とし、もう一方の対向する電極に高周波電力を供給して、両電極間に高周波の電界を発生させて、絶縁破壊を起こさせる。その結果、グロー放電現象を引き起こして、プラズマが生成される。上記のようなプラズマCVD法において、近年のプラズマ工学および半導体工学の進歩に伴い、様々な新しい提案がされている。一例を挙げると、プラズマの生成を時間的にパルス化することにより、成膜される半導体膜の膜質を改善するもの(特開平8-288228号公報)などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のプラズマCVD法は、小面積基板への成膜に適用できるが、液晶ディスプレイおよびアモルファス太陽電池などの大面積電子デバイスに均一な膜厚で成膜することが困難であり、適用できない。

【0005】特に、液晶ディスプレイおよびアモルファス太陽電池などの大面積電子デバイスを作製する場合には、その基板の大きさは数十cmから1mのものが望ましく、成膜される基板の大型化が強く要求されている。しかし、例えばアモルファス太陽電池の場合には、光電変換層であるa-Si膜の厚みが1つの基板上で変化すると、光誘起電流および光起電力の部分的な差異を招く。すなわち、基板の大面積化により、太陽電池の変換効率を減少させ、その性能を低下させる結果となる。従って、大面積基板にも適用可能な、基板上に均一な膜厚を形成する方法が望まれる。

3

【0006】本発明者らは、特に大面積基板で顕著な、不均一な厚さの膜が形成される問題について検討した結果、以下の要因があることを見出した。一つの要因としては、プラズマ発生領域の端部と中央部とでは、プラズマおよびラジカル粒子の生成量および／または損失量が異なり、プラズマおよびラジカル粒子の密度が空間的勾配を持って変化することが挙げられる。

【0007】また別の要因としては、電極部材のもつインダクタンスや電極部品の電気的接触の部分的な違いなどにより、高周波等のプラズマを発生させる電力が基板の全面に均一に供給されず、その結果、先の要因と同様に、プラズマおよびラジカル粒子の密度勾配が生じることが挙げられる。

【0008】さらに、上記のような密度勾配が存在すると、プラズマの電気的特性の勾配が発生し、それによりプラズマおよびラジカル粒子の密度勾配が一層助長される結果となる。大きな勾配のプラズマ密度の分布が存在すると、そのプラズマにより解離されて基板に成長するラジカルの密度も不均一な分布となり、よって、基板上に成膜される膜の厚みが場所によって変化して、膜厚の均一さが損なわれる。

【0009】基板上に形成される膜厚の不均一な分布を改善するために、高周波に対する電気特性が電極面内で均一となるように設計された装置が、例えば、特開平6-5522号公報に開示されている。

【0010】上記公報においては、電極面の中央部表面に波状の凹凸を形成し、局所的に静電容量を増加させることにより、供給電力密度の面内不均一性を改善することが記載されている。しかし、この装置では、前述したようなプラズマ領域の端部と中央部での、プラズマやラジカル粒子の生成量および／または損失量の差に起因する成膜の不均一性を解決することは困難である。さらに、前述のような電極部材のもつインダクタンス、および電極部品の電気的接触の部分的な違いなどによる、供給電力密度の不均一性を改善する作用効果も明確でない。さらに、この装置の製造工程においては、電極面に波状の凹凸を形成するために、高度の機械精度を必要とするという問題がある。

【0011】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、大面積基板においても均一な膜厚で成膜し得る薄膜の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜の製造方法は、電気的エネルギーの供給と休止とを繰り返す工程と、該電気的エネルギーによって材料ガスをプラズマ状態にする工程と、該材料ガスを活性種に分解する工程と、該活性種を基板上に堆積させる工程とを包含し、該電気的エネルギーの供給時間がプラズマ密度緩和時間よりも短い。

4

【0013】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーが高周波エネルギーであり、該高周波エネルギーの上記供給時間と休止時間との比が、1：1である。

【0014】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間は1m秒よりも短い。

【0015】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間はプラズマ温度緩和時間よりも短い。

【0016】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間は10μ秒よりも短い。

【0017】本発明の別の局面においては、本発明の薄膜の製造方法は、電気的エネルギーの供給と休止とを繰り返す工程と、該電気的エネルギーによって材料ガスをプラズマ状態にする工程と、該材料ガスを活性種に分解する工程と、該活性種を基板上に堆積させる工程とを包含し、該電気的エネルギーが高周波により供給され、かつ該高周波の供給時電力Pと、該電気的エネルギーが供給される電極の面積Sと、該高周波の周波数fとの間の関係が以下の式：

$$20 \quad (P(W)/S(m^2))^{0.5} > f(MHz) \quad (1)$$

を満たす。

【0018】好適な実施態様においては、上記高周波エネルギーの供給時間と休止時間との比が、1：1である。

【0019】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間は1m秒よりも短い。

【0020】好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間はプラズマ温度緩和時間よりも短い。

【0021】本発明の好適な実施態様においては、上記電気的エネルギーの供給時間は10μ秒よりも短い。

【0022】本発明の好適な実施態様においては、上記基板上に成膜された上記薄膜の膜厚不均一性δ：

$$\delta = (d_{max} - d_{min}) / (d_{max} + d_{min}) \quad (2)$$

ここで、

d_{max} ：該基板上の膜の厚みとして一番厚い部分の厚さ

d_{min} ：該基板上の膜の厚みとして一番薄い部分の厚さについて、

$$\delta = (d_{max} - d_{min}) / (d_{max} + d_{min}) < 0.15 \quad (3)$$

を満たす。

【0023】ここで、用語「密度緩和時間」は、プラズマの生成が起こり始めたときに、プラズマの生成が十分に進み、時間的に安定して密度変化がほとんどなく、プラズマ密度がほぼ定常状態に達するまでの時間として定義され、実際には、プラズマの生成がなくなったときに、飽和状態のプラズマ密度の1/eにまで密度が減少するに要する時間として測定される。温度緩和時間および速度緩和時間は、それぞれ温度や速度が定常状態に至るまでに要する時間として定義される。プラズマ発生のメカニズムにおいては、速度緩和、温度緩和、そして

密度緩和の順に起こることが当業者に公知である。

【0024】密度緩和時間の測定方法の1つの例としては、絶縁物で周囲を覆われた金属の針、いわゆるプローブを用いる探針法が挙げられる。より詳細には、この方法は、プローブをプラズマ中に挿入し、プローブに十分な負電位あるいは正電位を印加して、イオン飽和電流あるいは電子飽和電流の時間変化を観測して、その飽和レベルに対して $1/e$ にまで値が上昇したところを密度緩和時間として測定するものである。温度緩和時間は、例えば、プラズマ中にある2つの中性粒子の発光スペクトルの時間変化を観測し、それぞれの遷移レベルの電子温度依存性を考慮して解析して、電子温度の時間変化を求め、それがほぼ定常状態に達する時間として測定できる。そして、一般的に、a-Siの半導体膜を成膜する場合には、密度緩和時間、温度緩和時間、および速度緩和時間は、それぞれ約 $1000\mu\text{s}$ 、約 $10\mu\text{s}$ 、および約 $0.01\mu\text{s}$ であることが公知である(板谷良平、応用物理64(1995)526)。

【0025】以下に、本発明の作用について説明する。

【0026】本発明によれば、電気的エネルギーの供給時間がプラズマ密度緩和時間よりも短く設定されている。このため、プラズマ密度が十分に飽和しておらず、供給されたエネルギーに応じた定常状態に達していない。プラズマに吸収されるエネルギーのうち、定常状態のプラズマ密度に不足分のプラズマ密度に相当するエネルギー、すなわち定常状態に不足分のプラズマに吸収されるべきエネルギーは、プラズマの温度に変換されるほうが速いので、プラズマの温度を上昇させるのに使用される。

【0027】以上のようにして、プラズマ温度は定常状態の温度よりも高くなり、温度に依存して、プラズマ粒子の拡散能力が増大する。従って、プラズマ端部のような、プラズマの生成量が少なく、損失量が多いような場所にも、プラズマ中心部のような、プラズマの生成量が多く、損失量が少ない場所からプラズマ粒子が拡散して到達できる。よって、プラズマ密度を基板面で一様に分布させ得る。その結果、大型の基板上に成膜する場合でも、基板面で膜厚の均一な薄膜を製造することが可能になる。上述のように、a-Siの半導体膜を成膜する場合には、プラズマ密度緩和時間は、約 $1\mu\text{s}$ (= $1000\mu\text{s}$) である。

【0028】さらに、本発明の好適な実施態様においては、電気的エネルギーの供給時間がプラズマ温度緩和時間よりも短く設定されている。このため、プラズマ密度および温度が、供給されたエネルギーに応じた定常状態に達していない。プラズマに吸収されるエネルギーのうち、定常状態のプラズマ密度および温度に不足分のプラズマ密度および温度に相当するエネルギー、すなわち定常状態に不足分のプラズマに吸収されるべきエネルギーは、プラズマ速度に変換されるほうが速いので、高速の

プラズマ粒子群に吸収されて、その速度を増加するのに使用される。この場合、密度緩和に達していないが、温度緩和に達している場合よりも、さらにプラズマ粒子の拡散能力が高く、その結果、上記と同様の作用により、基板面で膜厚の均一な薄膜を製造することが可能になる。上述のように、a-Siの半導体膜を成膜する場合には、温度緩和時間は、約 $10\mu\text{s}$ である。

【0029】本発明の別の局面によれば、電気的エネルギーが高周波により供給され、かつ高周波の供給時電力 P と、電気的エネルギーが供給される電極の面積 S と、該高周波の周波数 f との間の関係が式(1)を満たすように設定されている。

【0030】

$$(P(W)/S(\text{m}^2))^{0.5} > f(\text{MHz}) \quad (1)$$

このように物性値を規定することにより、電極部材のインダクタンスと、プラズマ粒子の拡散能力とのバランスをとることができ、膜厚均一性の優れた薄膜を製造することが可能になる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施形態について図面を参照して説明するが、本発明はこれらの実施形態には限定されない。

【0032】図1は、本発明の好ましい実施形態に用いた薄膜製造装置100の構成を示す概略図である。この装置100は、電力発生装置1と、材料ガスホルダー5と、チャンバー6とを備える。電力発生装置1は、整合回路(図示せず)を含み、図2に模式的に示すように、高周波エネルギー10の供給と休止とを繰り返すことが出来る。チャンバー6の内部には、電極2、3が対向して配設されている。電極2は高周波励起用の電極であり、 $1\text{m} \times 1\text{m}$ の導体板を用いた。電極3は基板ホルダーを兼ね、接地されている。電極3の電極2に向かう面上に、a-Si膜を成長させる基板として、ガラス基板7が取り付けられている。材料ガスは、材料ガスホルダー5から、ガス噴出口4を通って、チャンバー6に供給される。

【0033】この装置を用いて、a-Si膜を以下のようにして製造した。ここで、圧力を 100Pa とした。電力発生装置1により約 27.12MHz の高周波エネルギーの供給と休止とを繰り返して与えた。このとき電気的エネルギーの休止時間 T_2 は供給時間 T_1 と実質的に等しくした。 SiH_4 の材料ガスをプラズマ状態にし、 SiH_4 を活性種に分解した。この活性種をガラス基板7上に堆積させて、a-Si膜の成膜を行った。この製造方法において、電気的エネルギーの供給時間 T_1 を変化させて、基板上に成長したa-Si膜の膜厚分布 δ (式(2)で定義)を測定した。結果を図3に示す。

$$\delta = (d_{\max} - d_{\min}) / (d_{\max} + d_{\min}) \quad (2)$$

ここで、

d_{\max} : 該基板上の膜の厚みとして一番厚い部分の厚さ
 d_{\min} : 該基板上の膜の厚みとして一番薄い部分の厚さ

である。

【0034】図3を見ると、供給時間が $1000\mu\text{秒}$ (=1m秒)以上である場合には、膜厚不均一性 δ は60%を越えている。これに対して、本発明の実施形態である、供給時間が $1000\mu\text{秒}$ 未満である場合には、 $1000\mu\text{秒}$ 以上である場合に比べて急激に膜厚不均一性 δ が減少し、例えば、 $100\mu\text{秒}$ では20%台になる。

【0035】上記のように、a-Siを成膜する場合、この種のプラズマにおける密度緩和時間、温度緩和時間、および速度緩和時間は、それぞれ約 $1000\mu\text{秒}$ 、約 $10\mu\text{秒}$ 、および約 $0.01\mu\text{秒}$ であることが公知である。よって、 $10\mu\text{秒}$ 以上 $1000\mu\text{秒}$ 以下という時間は、温度緩和に達しているが、密度緩和に達していない期間である。

【0036】電気的エネルギーの供給を開始してからの経過時間が $10\mu\text{秒}$ 以上 $1000\mu\text{秒}$ 以下の場合、プラズマ密度がまだ十分には増えていないので、プラズマに吸収されるエネルギーはプラズマの温度を定常状態よりも高く押し上げる働きをする。

【0037】よって、供給時間を $10\mu\text{秒}$ 以上 $1000\mu\text{秒}$ 以下と設定すると、定常状態よりも温度の高いプラズマが発生される。プラズマの温度が高くなると、プラズマ粒子の拡散が促進されて、プラズマ端部のような、プラズマの生成量が少なく、損失量が多いような場所にも、プラズマ中心部のような、プラズマの生成量が多く、損失量が少ない場所からプラズマ粒子が拡散してきて、プラズマ密度がより平均化されると考えられる。その結果、成膜に用いられる材料ガスの活性種濃度も平均化されて、a-Si膜の成膜を基板面内でより均一に行うことが可能になる。つまり、供給時間をプラズマの密度緩和時間以下に設定することにより、膜厚均一性の優れた膜を成膜することが可能となる。

【0038】しかし、本発明の方法を使用する装置において、供給時間の設定に際し、前もって密度緩和時間を測定する必要があるが、密度緩和時間の測定が困難なことがある。例えば、プローブ表面からの不純物汚染を懸念して、装置内にプローブを挿入できない場合である。そのような場合には、密度緩和時間の測定を省略して、密度緩和時間を一般に知られている $1000\mu\text{秒}$ (=1m秒)という時間に置き換えて設定しても良い。本発明者らは、このように設定しても、ほぼ同様に良好な膜厚分布(膜厚不均一性)が得られることを経験的に見出している。

【0039】さらに図3より、供給時間が $10\mu\text{秒}$ 以上である場合、膜厚不均一性 δ は20%を越えているが、供給時間を $10\mu\text{秒}$ から減少させると、膜厚不均一性 δ が急激に10%台に減少する。これは以下の理由によると考えられる。供給時間が、 $0.01\mu\text{秒}$ 以上 $10\mu\text{秒}$ 以下である期間では、速度緩和に達しているが、温度緩和に達していない。すなわち、熱平衡分布であるマクスウェル分布にはなっていない。この場合、供給されたエネルギーは高速のプラズマ粒子群によって吸収される。これらの高速ブ

ラズマ粒子群は、供給時間が $10\mu\text{秒}$ 以上 $1000\mu\text{秒}$ 以下の場合のプラズマ粒子に比べてさらに拡散しやすく、プラズマ密度の分布をより均一化するのに寄与する。よって、形成される膜をより均一に成長させると考えられる。よって、供給時間をプラズマの温度緩和時間以下に設定することにより、膜厚均一性の優れた膜を成膜することが可能となる。

【0040】しかし、本発明の方法を使用する装置において、供給時間の設定に際し、前もって温度緩和時間を測定する必要があるが、温度緩和時間の測定が困難なことがある。例えば、温度測定のための発光スペクトル解析用分光器を設置するスペースが十分得られない場合である。そのような場合には、温度緩和時間の測定を省略して、温度緩和時間を一般に知られている $10\mu\text{秒}$ という時間に置き換えて設定しても良い。本発明者らは、このように設定しても、ほぼ同様に良好な膜厚分布が得られることを経験的に見出している。

【0041】以上に述べたように、膜厚不均一性が増大する要因の1つとして指摘した、電極面内での場所によるプラズマやラジカル粒子の生成量および/または損失量の相違は、プラズマ粒子の拡散によりその影響を十分小さくすることができる。つまり、電気的エネルギーの供給時間を十分小さくすることにより、プラズマ粒子の拡散が促進され、プラズマおよびラジカル粒子の空間的密度勾配が小さくなつて、成膜される膜の膜厚不均一性 δ は小さくすることが可能となる。電気的エネルギーの供給時間は、プラズマ密度緩和時間よりも短く、より好ましくは温度緩和時間よりも短い。好ましくは、電気的エネルギーの供給時間は、 1m秒 未満であり、さらに好ましくは $10\mu\text{秒}$ 未満である。

【0042】以上のような薄膜の製造方法における電気的エネルギー供給電源の種類としては、周波数が約 $13.5\text{~}100\text{MHz}$ の高周波が一般的であるが、上記の作用効果は、生成されたプラズマにのみ依存し、エネルギー供給電源の種類には依存しない。つまり、直流電源、数百kHz以下の低周波、 100MHz 以上のUHF帯高周波、および 1GHz 以上のマイクロ波を利用しても同様の効果が得られる。

【0043】さらに、本実施形態においては、供給時間と休止時間の比が、約 $1:1$ である場合について記載したが、本発明はこれに限定されず、任意の適切な供給時間と休止時間の比をとり得る。好ましくは、この比は、約 $1:10\sim 1:0.1$ であり、より好ましくは、約 $1:1$ である。

【0044】次に、本発明の別の好ましい実施形態について説明する。本実施形態において用いた装置は図1に示したものと同様の構成の装置である。材料ガスに SiH_4 を使用し、圧力を $30\sim 100\text{Pa}$ とし、電気的エネルギーとして約 $13.56\sim 54.24\text{MHz}$ の高周波を使用した。高周波励起用の電極2と対向する接地電極3の上に、a-Si膜を

成長させる基板として、電極2とほぼ同じ大きさのガラス基板7を設置した。ここで、電極の面積Sとしては、約0.04m²(約20cm角)、約0.16m²(約40cm角)、約1.0m²(約1m角)の3種類の大きさのものを用いて、先と同様にしてa-Si膜を成膜して、その膜厚不均一性δを比較した。

【0045】図4は、このようにして、電気的エネルギー供給が高周波によりなされ、かつ該高周波の供給時電力Pと該電気的エネルギー供給がなされる電極の面積Sと該高周波の周波数fとの間の関係が、成膜される膜厚分布にどのような影響を及ぼすかを、実験的に調べた結果を示す。図4において：

$$(P(W)/S(m^2))^{0.5} = f(kHz) \quad (4)$$

を境にして、右側の領域が本発明の実施形態であり、それ以外の領域は本発明の実施形態ではない。図中の○は膜厚の不均一性δが式(3)：

$$\delta = (d_{max} - d_{min}) / (d_{max} + d_{min}) < 0.15 \quad (3)$$

の領域に入る良好な場合、×は式(3)の領域に入らない不適な場合である。

【0046】図4に示したように、横軸にP/Sをとると、電極面積Sによる違いはグラフ上には現れず、電力密度(P/S)で膜厚分布の特性が決まっていることがわかる。本発明の実施形態においては、3つのパラメータ(P、S、f)の間の関係が式(1)を満たし、全て○で表されるように、膜厚不均一性δが式(3)の領域に入る、膜厚の均一なa-Si膜が形成された。

【0047】式(3)の領域に入らない不均一な膜厚分布が発生する要因としては、以下のように考えることができる。電極面積が大きくなると、電極を構成する導体部品も大型化し、その結果、電極のインダクタンス(L)が大きくなる。すると、同一の電極内であっても、電極への給電点と給電点から離れた場所との間で電位差が発生する。その結果、電極面内で高周波電力の供給量が異なるという問題が生じる。さらに、電極部品間の電気的接触が場所によって接触抵抗が異なること、および電極部位の機械的精度にはばらつきがあることなどにより、電気的特性の変化を生じる。このような場合には、電極内の電位差がさらに増加する。よって、プラズマを発生させる高周波の電力が基板の全面に均一に供給されない。その結果、プラズマおよびラジカル粒子の密度分布が生じる。

【0048】一方、高周波の供給時電力Pと電気的エネルギーが供給される電極の面積Sと高周波の周波数fとの間に、ある関係が満たされると、上記の不均一な膜厚分布の問題が解決されて、良好な分布となることがわかった。すなわち、図4より、先に述べた3つのパラメータ(P、S、f)の間の関係が、式(1)を満たす場合に、式(3)を満たす良好な膜厚分布が得られることが実験的に導かれた。

【0049】この現象の要因としては、以下のように考えられる。先に述べたように、主に電極部材のもつイン

ダクタンス(L)により電極面内での高周波電力の供給量の違いがでてくるが、インダクタンスはインピーダンスとしては $2 \times \pi \times f \times L$ で効いてくる。つまり、fに比例してLの高周波電位差あるいは電力供給量不均一性への影響が発生する。高周波の供給電力面密度(P/S)がある程度以上の大きさとなると、不均一に電力が供給された場合でも、プラズマ粒子(荷電粒子)が2次元的に拡散して面内の高周波の電位差を相殺するのに十分な発生量となる。つまり、このプラズマ粒子拡散による電位差相殺効果は、その拡散が2次元的であるためP/Sの平方根に比例すると考えられる。従って、fとP/Sの平方根とをバランスさせることにより、膜厚不均一性δが式(3)を満たすかどうかの境界が定まる。しかし、そのようなバランス係数は理論的には導出が極めて困難である。よって、図4のように実験的に求める必要があり、本発明によれば、係数を1とすることで、膜厚の均一な薄膜を与える条件が提供される。

【0050】式(1)のような関係式は、プラズマを発生させるためのエネルギーの供給と休止とを繰り返す、連続的であっても有効である。しかしながら、連続的エネルギー供給の場合、式(1)を満たす条件下では成膜速度がある値以上に制限されてしまうので、厚さの薄い薄膜を成膜する場合、膜厚を制御するのが困難となる。詳しく述べると、成膜する場合エネルギーを供給はじめから放電が発生し安定するまでの時間は、10秒前後かかる。ここで、式(1)を満たす条件内の成膜速度の最小値が、代表的な値の10Å/秒とすると、連続的エネルギー供給の場合、100Å以下の膜厚の薄膜を制御して形成することは困難である。例えば、a-Si太陽電池のp型半導体層は100Å以下の膜厚で設定されることがある。このとき、エネルギーの供給と休止とを繰り返すと、例えば、供給時間と休止時間の比を約1:9と設定すれば、成膜速度は1Å/秒となり、100Å以下の膜厚の薄膜を制御して形成することが可能となる。つまり、式(1)で表される条件を有效地に適用するには、エネルギーも供給と休止とを繰り返すことが必要である。

【0051】さらに、供給時間をプラズマの密度緩和時間あるいは温度緩和時間以下に設定し、かつ式(1)を満たすような条件で成膜すると、膜厚均一性が一層増す。

40 なぜなら、一方では、供給時間をプラズマの密度緩和時間あるいは温度緩和時間以下に設定することで、プラズマ粒子の拡散を促し、プラズマ生成量および/または損失量の場所依存性によるプラズマ粒子密度分布を均一化する。他方では、式(1)を満たすような条件で成膜することにより、プラズマ粒子(荷電粒子)が2次元的に拡散して面内の高周波の電位差を相殺するのに十分な発生量となって、供給電力不均一性を是正できる。従って、両者の効果が相乗されて、膜厚均一性が一層増すこととなる。

【0052】以上のような方法を用いると膜厚均一性を

11

向上することが可能である。しかしながら、他の条件、例えば、ガスの流量、ガスの圧力、あるいは電極面の機械的な平面度などが適切に設定されていないと膜厚分布均一性は改善されない。よって、その他の条件についても適切に設定する必要がある。このように種々の条件を適切に設定して、実際の半導体膜すなわち集積回路、液晶ディスプレイ、およびアモルファス太陽電池等において使用し得る薄膜を製造することが可能となる。

【0053】以上は、 $a\text{-Si}$ を中心とした半導体膜の成膜方法を説明したが、材料ガスは SiH_4 に限定されず、任意の適切なガスが使用される。本発明の方法は、材料ガスを変えるだけで窒化シリコン膜や酸化シリコン膜といった絶縁膜の成膜に対しても、同様の効果が得られる。

【0054】

【実施例】以下に、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1) 本発明に基づいて実際に $a\text{-Si}$ 膜を成膜したときの成膜方法とその膜厚不均一性 δ を以下に示す。このとき、発明の実施の形態で説明した図1と同様の構成のプラズマCVD装置を使用した。基板を加熱する(基板温度で約200°C)ために、基板を保持している基板ホルダー3の後ろにヒーター(図示せず)を取り付けている。また、ガスを排出するためのメカニカル・ブースター・ポンプ、ロータリー・ポンプも装置に取り付けて使用した。さらに、電極表面より約15mmのところにダブルプローブ(金属針2本で構成される)を設置し、プラズマ密度の時間変化を測定した。また、プラズマ温度の時間変化は、取り付けた石英ガラスの観測窓より得られる発光を分光測定して、 H 原子および H 分子のスペクトル($\text{H}\alpha$ 線と H_2 線)にて測定した。材料ガスは SiH_4 (流量約1000sccm)で、電気的エネルギー供給を行うエネルギーとして約27.12MHzの高周波(電力 $P=$ 約2500W)を使用し、高周波を励起する電極2として $1\text{m} \times 1\text{m}$ のものを用い、高周波を励起する電極と対向する接地電極(=基板ホルダー)3の上に $a\text{-Si}$ 膜を成長させる基板としてガラス基板7を配設した。そして、供給時間($T_1=T$)と圧力を変化させて(表1の条件(2)~(4)に示す)、基板上に成長した $a\text{-Si}$ 膜の膜厚分布(式(2)で定義)を測定した。このとき電気的エネルギー供給を休止する時間 T_2 も T と等しくした。結果を表1に示す。

10

ンプ、ロータリー・ポンプも装置に取り付けて使用した。さらに、電極表面より約15mmのところにダブルプローブ(金属針2本で構成される)を設置し、プラズマ密度の時間変化を測定した。また、プラズマ温度の時間変化は、取り付けた石英ガラスの観測窓より得られる発光を分光測定して、 H 原子および H 分子のスペクトル($\text{H}\alpha$ 線と H_2 線)にて測定した。材料ガスは SiH_4 (流量約1000sccm)で、電気的エネルギー供給を行うエネルギーとして約27.12MHzの高周波(電力 $P=$ 約2500W)を使用し、高周波を励起する電極2として $1\text{m} \times 1\text{m}$ のものを用い、高周波を励起する電極と対向する接地電極(=基板ホルダー)3の上に $a\text{-Si}$ 膜を成長させる基板としてガラス基板7を配設した。そして、供給時間($T_1=T$)と圧力を変化させて(表1の条件(2)~(4)に示す)、基板上に成長した $a\text{-Si}$ 膜の膜厚分布(式(2)で定義)を測定した。このとき電気的エネルギー供給を休止する時間 T_2 も T と等しくした。結果を表1に示す。

(比較例1) 表1の条件(1)に示すように、供給時間と圧力との条件を変えたこと以外は、実施例1と同様にして、基板上に $a\text{-Si}$ 膜を成膜し、その膜厚分布を測定した。結果を同じく表1に示す。

【0055】

【表1】

条件	供給時間 (μs)	緩和時間との比較	圧力 (Pa)	δ (%)
(1)	連続放電	>密度緩和時間	100	72
(2)	100	<密度緩和時間	100	30
(3)	100	<密度緩和時間	40	14
(4)	2	<温度緩和時間	100	10

表1を参照して、まず、圧力約100Paの条件(1)、(2)および(4)について述べる。比較例1の連続放電(="cw")の場合(条件(1))、式(2)で定義される不均一性 δ は、約72%に達した。これに対し、実施例1の $T=$ 約100 μs の場合(条件(2))は、約30%にまで減少し、 $T=$ 約2 μs の場合(条件(4))には、約10%にまで減少した。実施例1の圧力約40Paの場合(条件(3))では、 $T=$ 約100 μs であっても、膜厚不均一性 δ が、約14%にまで減少した。

【0056】緩和時間は、密度緩和時間が約920 μs 、温度緩和時間が約8.6 μs と測定された。これにより、表1に示したように、 $T=$ 約100 μs の場合が、 T がプラズマの密度緩和時間よりも短い条件であり、 $T=$ 約2 μs の場合が、 T がプラズマの密度緩和時間より短く、かつ温度緩和時間よりも短い条件である。つまり、供給時間を密度緩和時間よりも短くする(条件(2)、(3)、(4))ことにより、膜厚不均一性を減少させることに成功した。さらに、供給時間を温度緩和時間よりも短くする(条件(4))ことにより、膜厚不均一性 δ を一層減少させることに成功した。

【0057】特に、実施例1のうち、条件(3)、(4)で

30 作製された薄膜は、式(3)を満たし、膜厚分布のより良好な条件が実現されている。

【0058】(実施例2) 本発明に基づいて実際に $a\text{-Si}$ 膜を成膜したときの成膜方法とその結果を以下に示す。用いた実験装置や方法は、以下に述べる事項を除いて、実施例1と同様である。

【0059】用いた高周波は、周波数 $f=$ 約27.12MHzである。この周波数 f の場合、式(1)で与えられる好ましい電力 P の条件は約735Wとなる。供給エネルギーの電力 P を約1000Wから約4000Wにまで変化させた。また、電気的エネルギーの供給時間 T_1 と休止時間 T_2 との比を約1:9と設定した。

【0060】このとき、基板上に成膜された $a\text{-Si}$ 膜の膜厚不均一性 δ を測定した。結果を図5に示す。図5より、電力 P が約1000W以上の場合は、膜厚不均一性 δ は15%以下となった。

【0061】(比較例2) 電力 P を約150Wおよび約700Wとしたこと以外は、実施例2と同様にして、基板上に $a\text{-Si}$ 膜を成膜し、その膜厚分布を測定した。結果を同じく図5に示す。図5より、電力 P が約700W以下の場合は、膜厚不均一性 δ が15%以上となった。すなわち、実施例2

13

および比較例2より、式(1)で与えられる好ましい電力条件を用いることによって、良好な膜厚分布のa-Si膜が成膜可能となった。

【0062】(実施例3)本発明に基づいて実際にa-Si膜を成膜したときの成膜方法とその結果を以下に示す。用いた実験装置や方法は、以下に述べる事項を除いて、実施例2と同様である。

【0063】ここでは、実際にa-Si太陽電池を作製した。このとき、基板としては約80×80cmの大きさのガラスに表面電極としてSnO₂薄膜をつけたものを使用した。その上に、a-Si膜としてp型(B(ボロン)をドーピング、目標100Å)、i型(ドーピング無し、目標3000Å)、およびn型(P(リン)をドーピング、目標300Å)の各膜を太陽電池層として成膜した。このとき、本発明による成膜方法を、表2の条件(B)～(D)で適用した。さらに、その上にITO薄膜と銀薄膜をつけて裏面電極とした。また、電圧を高くとるため約5mm幅で各層を分断し、それぞれの断片の表面電極と裏面電極をつなぎ各断片を直列接続することで集積化した。つまり、1断片あたりの太陽電池面積は約40cm²であり、それが160段あることになる。a-Si膜以外の部分は、同じ条件で成膜している。a-Si膜部分の成膜時のガス流量設定は、SiH₄ガス流量が約1000sccm、H₂ガス流量が約500sccmで、p型あるいはn型層を成膜するときには、H₂ガス中にそれぞれ

14

B₂H₆あるいはPH₃を約1%含んだものを使用した。また、太陽電池特性測定後、太陽電池部を約5mm角に分断し、その容量測定によりa-Si膜厚の不均一性δを測定した。結果を表3に示す。

【0064】集積化した太陽電池においては、同じ断片内で部分的に開放電圧が異なる場合には、その1段あたりの開放電圧は平均の電圧付近に落ち着く。直列接続されている断片間で短絡電流が異なる場合もまた、全体の短絡電流は平均の電流値付近に落ち着く。つまり、開放電圧や短絡電流が部分的に異なると太陽電池の特性が落ちてしまう。比較基準を設けるために、集積化しない太陽電池を、その膜厚が上記の設定通りに作製し、この約1cm角の太陽電池の特性は、開放電圧：約0.92V、短絡電流：約16.2mA、曲率因子：約0.72、および出力：約10.7mWであった。そして、この約1cm角の太陽電池が上記の基板に、損失無しに理想的に集積されたとすると、太陽電池の特性は、開放電圧：約147V、短絡電流：約0.65A、曲率因子：約0.72、および出力：約69Wとなる。以下、これを「理想特性」と呼ぶ。

【0065】前述のような方法で作製した太陽電池の特性を表3に示し、これらの特性の理想特性に対する比率を表3に付記する。

【0066】

【表2】

条件	供給時間 (μ秒)	緩和時間との比較	休止時間 (μ秒)	供給時電力 (W)
(A)	連続放電	>密度緩和時間	—	200
(B)	50	<密度緩和時間	450	700
(C)	5	<密度緩和時間	45	700
(D)	5	<密度緩和時間	45	2000

【0067】

【表3】

条件	膜厚 (%)	太陽電池特性			
		開放電圧 (V)	短絡電流 (A)	曲率因子 (-)	出力 (W)
理想	—	147(100%)	0.65(100%)	0.72(100%)	69(100%)
(A)	52	112(76%)	0.39(80%)	0.53(74%)	23(34%)
(B)	28	139(84%)	0.54(83%)	0.61(85%)	46(67%)
(C)	18	145(98%)	0.50(93%)	0.65(90%)	57(83%)
(D)	6.5	147(100%)	0.64(99%)	0.68(91%)	64(93%)

ここで、括弧内は、太陽電池特性の理想特性に対する割合を示す。

【0068】(比較例3)表2の条件(A)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、作製した太陽電池の膜厚不均一性δと太陽電池特性を同じく表3に示す。

【0069】表3より、まず比較例3の条件(A)の場合、膜厚の不均一性δは約52%にまでおよぶ。そして、太陽電池特性としては、開放電圧が理想特性の約76%にまで低下している。これは、主に開放電圧を決めているp型層の厚みが薄すぎる部分(推測で約50Å)があるため、十分に太陽電池内に電界が形成されず開放電圧が低い部分があると考えられる。また、短絡電流が理想特性の約60%にとどまっているが、これはi型層が薄すぎる

部分(約1500Å)で光誘起電流が少ないとと、p型層が厚すぎる部分(推測で約150Å)でp型層にて光が不要に吸収されてしまうことによると考えられる。曲率因子が理想特性の約74%にとどまっているのは、i型層が厚すぎる部分(約4500Å)で等価的な直列抵抗が大きくなるためと考えられる。これらを総合すると、効率として理想特性の約34%にとどまってしまう。

【0070】次に実施例3について説明する。

【0071】条件(B)の場合は、理想特性よりは各特性パラメータは劣るもの(開放電圧：約94%、短絡電流：約83%、曲率因子：約85%、出力：約67%)、条件

15

(A)と比較すると出力で約2倍改善されている。これは、電気的エネルギー供給条件のうち供給時間を密度緩和時間以下にすることにより、膜厚不均一性 δ が条件(A)の約半分にまで減少したことによると考えられる。

【0072】次に条件(C)の場合は、理想特性よりは各特性パラメータは劣るものの(開放電圧:約99%、短絡電流:約93%、曲率因子:約90%、出力:約83%)、条件(A)と比較すると出力で約2倍改善されている。これは、電気的エネルギー供給条件のうち供給時間を温度緩和時間以下にすることにより、膜厚不均一性 δ が条件(A)の約35%にまで減少したことによると考えられる。

【0073】そして、条件(D)の場合は、かなり理想特性に近づいていることがわかる(開放電圧:約100%、短絡電流:約99%、曲率因子:約94%、出力:約93%)。これは、電気的エネルギー供給条件のうち供給時間を温度緩和時間以下にし、かつ式(1)を満たすような電力条件とし、そして膜厚不均一性 δ として式(3)を満たす領域に設定できているためと考えられる。理想特性からの曲率因子の減少は、主に表面電極での抵抗損失によると考えられ、膜厚分布そのものは特性を落とす要因にほとんどなっていない。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、電気的エネルギーの供給と休止とを繰り返し、電気的エネルギーの供給時間をプラズマ密度緩和時間未満に設定するだけで、膜厚の均一な薄膜の製造方法が提供される。本発明によれば、基板面積が大きく、かつ高い膜厚均一性が要求される、液晶ディスプレイおよびアモルファス太陽電池の半導体膜

16

の製造装置に有効に適用される製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を説明する概略図である。

【図2】電気的エネルギーの概略図である。

【図3】電気的エネルギーの供給時間を変化させた場合の、基板上に成膜されたa-Si膜の膜厚不均一性 δ を示すグラフである。

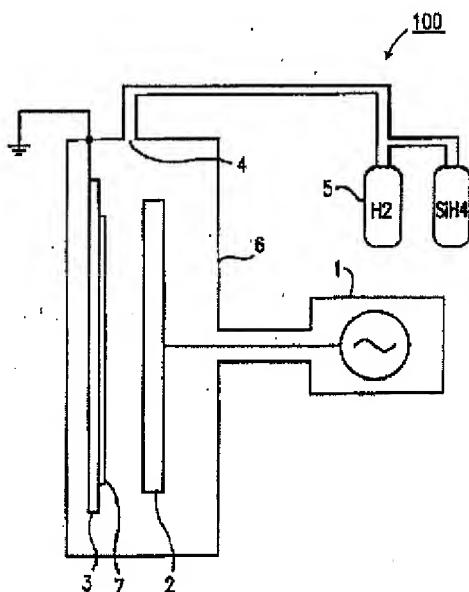
【図4】電気的エネルギー供給を行う高周波の供給時電力Pと電気的エネルギー供給がなされる電極の面積Sと高周波の周波数fとの間の関係が膜厚の不均一性 δ に及ぼす影響を示すグラフである。図中の記号は本明細書中の説明を参照のこと。

【図5】本発明の実施例において、電気的エネルギー供給を行う高周波の供給時電力を変化させた場合の、基板上に成膜されたa-Si膜の膜厚不均一性 δ を示すグラフである。

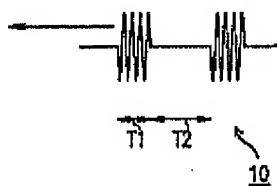
【符号の説明】

- 1 電力発生装置
- 2 電極
- 3 電極(基板ホルダー)
- 4 ガス噴出口
- 5 材料ガスホルダー
- 6 チャンバー
- 7 基板
- 10 電気的エネルギー
- T1 供給時間
- T2 休止時間

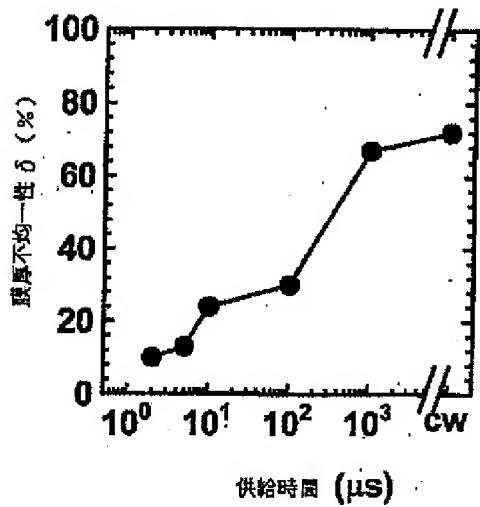
【図1】



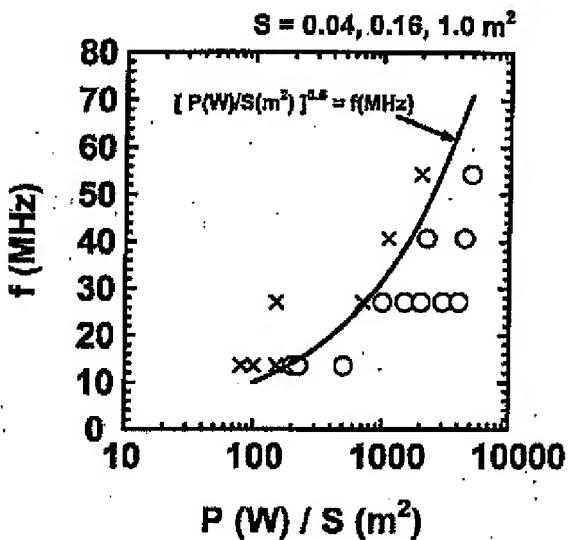
【図2】



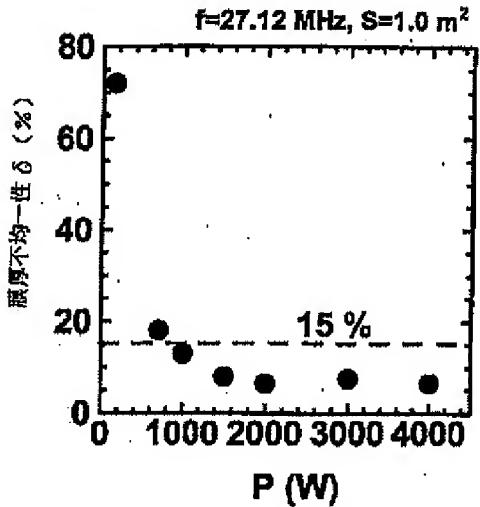
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 FA01 JA11 KA30
 5F045 AA08 AB04 AC01 AD06 AE19
 AF07 BB02 CA13 DP04 EH14
 EH19 EK07 GB08